

DERWENT-ACC- 1971-71058S

NO:

DERWENT-WEEK: 197145

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Washing and cleaning powders with enzyme coated particles

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL & CIE GMBH[HENK]

PRIORITY-DATA: 1970DE-2020227 (April 25, 1970)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 2020227 A		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C11D007/42

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2020227A

BASIC-ABSTRACT:

Washing and cleaning powders with enzyme-coated particles The powders consists of at least 2 separately made constituents, namely 1 to 20% of enzyme-coated washing powder particles (A), 50-99% of enzyme-free washing powder particles (B) and 0 to 35% powder particles of a per compound (C).

(A) is 40 to 60 parts pentasodium triphosphate, 10 to 40 parts sodium sulphate, 0 to 12 parts disodium hydrogen phosphate, 1 to 10 parts of an enzyme prepn. 4 to 12 pts. water (mainly as water of crystallisation), and 3 to 8 parts of an addn. product of 6 to 12 mols

ethylene oxide on 1 mol of an alcohol or alkyl phenol with 14 to 18C atoms.

(B) contains at least one anionic, non-ionic or amphoteric detergent and at least one organic or inorganic cleaning salt which is not a surface active agent.

The compsns. are free-flowing and do not tend to cake, dust or separate.

The enzyme activity is maintained over long storage periods.

They are esp. for fully automatic washing machines.

TITLE- WASHING CLEAN POWDER ENZYME COATING
TERMS: PARTICLE

DERWENT-CLASS: D25

CPI-CODES: D11-A; D11-B02;

⑤1

Int. Cl.:

C 11 d, 7/42

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 23 c, 2

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2020 227

⑫

Aktenzeichen: P 20 20 227.1

⑬

Anmeldetag: 25. April 1970

⑭

Offenlegungstag: 4. November 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑥4

Bezeichnung: Enzymatische, körnige Wasch- und Reinigungsmittel sowie Verfahren zur Herstellung derselben

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt. Walter, Dieter, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;
Koch, Otto, Dipl.-Chem. Dr.; Saran, Herbert, Dipl.-Chem. Dr.;
Hundgebur, Franz; 4000 Düsseldorf-Holthausen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2020 227

Henkel & Cie GmbH

Patentabteilung
Dr. Wa/Ml

Düsseldorf, den
Henkelstr. 67

2020227

24.4.1970

P a t e n t a n m e l d u n g

D 4066

"Enzymatische, körnige Wasch- und Reinigungsmittel sowie
Verfahren zur Herstellung derselben"

In der belgischen Patentschrift 727 482 der Anmelderin werden körnige Waschmittel mit einem Gehalt an organischen Waschaktivsubstanzen und anorganischen bzw. organischen Reinigungssalzen beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Pulverpartikel oder ein Teil derselben ganz oder teilweise mit einem Überzug versehen sind, der im wesentlichen aus einem Gemisch eines Enzyms mit einem bei Temperaturen zwischen 30 und 60°C schmelzenden kristallwasserhaltigen Salz besteht. Bei der Herstellung geht man von einem lockeren Pulver aus, das übliche Reinigungssalze bzw. Waschaktivsubstanzen enthält und ein Schüttgewicht von 100 bis 900 g / Liter aufweist. Auf dieses sogenannte "Vorpulver" wird ein geschmolzenes Gemisch aufgemischt oder aufgesprüht, das im wesentlichen aus einem Enzym, Wasser und einem Salz besteht, welches mit dem Wasser ein zwischen 30 und 60°C schmelzendes Hydrat bildet. Als geeignetes Salz werden Natriumsulfat und Dinatriumhydrogenorthosphosphat genannt. Die erhaltenen Granulate können anschließend mit weiteren Waschmittelbestandteilen vermischt werden. Die Gemische zeichnen sich durch eine gute Enzymstabilität sowie eine geringe Neigung zum Entmischen und zur Staubbildung aus. Bei der großtechnischen Durchführung dieses Verfahrens können jedoch Schwierigkeiten auftreten, da die erhaltenen Granulate eine gewisse Zeit zur Nachkristallisation benötigen. Während dieses Zeitraumes, der bis zu 24 Stunden betragen kann, können die Granulate bei der Lagerung in dicker Schicht, beispielsweise bei einer Aufbewahrung in einem Silo, teilweise zusammenbacken bzw. Klumpen bilden und müssen in diesem Falle vor

109845/1811

- 2 -

der Weiterverarbeitung noch einmal zerkleinert werden.

Durch die vorliegende Erfindung werden diese Nachteile vermieden.

Gegenstand der Erfindung sind körnige, aus mindestens zwei getrennt hergestellten Pulverbestandteilen zusammengesetzte Wasch- und Reinigungsmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß

a) 1 bis 20 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einem Granulat folgender Zusammensetzung bestehen:

- 40 bis 60 Gewichtsteile Pentanatriumtriphosphat,
- 10 bis 40 Gewichtsteile Natriumsulfat,
- 0 bis 12 Gewichtsteile Dinatriumhydrogenphosphat,
- 1 bis 10 Gewichtsteile eines Enzympräparates,
- 4 bis 12 Gewichtsprozent Wasser, das im wesentlichen als Kristallwasser vorliegt,
- 3 bis 8 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 6 bis 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines 14 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkohols oder Alkylphenols,

b) 50 bis 99 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus enzymfreien Waschmittelbestandteilen bestehen, die mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen und mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anorganischen und organischen nichtoberflächenaktiven Reinigungssalze sowie ggf. übliche Waschlfsstoffe enthalten und

c) 0 bis 35 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einer Perverbindung bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das unter a) genannte Pulvergemisch noch 3 bis 10 Gewichtsteile Dinatriumhydrogenphosphat.

Bei der Herstellung des unter a) genannten Granulates geht man von einem innigen Gemisch aus 70 bis 90 Gewichtsteilen Pentanatriumtriphosphat und 10 bis 30 Gewichtsteilen Natriumsulfat aus. Das Salzgemisch soll im wesentlichen wasserfrei sein, d.h. es sollen weniger als 10 % des Triphosphats in Form des Hexahydrates und weniger als 10 % des Natriumsulfates als Dekahydrat vorliegen. Bevorzugt wird ein Pentanatriumtriphosphat verwendet, das zu 30 bis 60 % aus der Modifikation I und zu 40 bis 70 % aus der Modifikation II besteht. Das Schüttgewicht des Salzgemisches kann 400 bis 1000 g/l betragen.

Auf dieses Salzgemisch wird zunächst eine Suspension von 1 bis 10 Gewichtsteilen eines Enzympräparates in 4 bis 12 Gewichtsteilen Wasser und anschließend 3 bis 8 Gewichtsteile eines Polyglykolätherderivates von Alkoholen oder Alkylphenolen, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 12 Äthylenglykolätherreste enthalten, aufgebracht. Die Polyglykolätherderivate können, sofern sie bei der in Aussicht genommenen Behandlungstemperatur fest sind, vorher geschmolzen oder durch geringen Wasserezusatz verflüssigt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden der aus Enzym und Wasser bestehenden Suspension noch bis zu 12, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsteile an Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenorthosphat, jeweils berechnet auf wasserfreies Salz, zugemischt. Werden anstelle der wasserfreien Salze kristallwasserhaltiges Natriumsulfat bzw. Dinatriumhydrogenphosphat eingesetzt, so wird die zum Ansetzen der Suspension verwendete Wassermenge um den als Kristallwasser vorliegenden Anteil vermindert. Bei dieser Arbeitsweise empfiehlt es sich, 2 bis 20 % des insgesamt anzuwendenden Polyglykolätherderivates unmittelbar der Suspension zuzusetzen, um einer Sedimentation des Enzyms entgegenzuwirken.

Die Suspension weist im Falle der bevorzugten Verfahrensweise die folgende Zusammensetzung auf:

- 1 bis 10 Gewichtsteile eines Enzympräparates,
- 3 bis 10 Gewichtsteile Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat,
- 4 bis 12 Gewichtsteile Wasser einschließlich Kristallwasser,
- 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines Polyglykolätherderivates von Alkoholen und Alkylphenolen, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 12 Äthylenglykolätherreste enthalten.

Gegebenenfalls können der Suspension bzw. dem als Grundlage dienenden Pulver noch weitere Stoffe zugesetzt werden, die unter den Bedingungen der Heißzerstäubung flüchtig oder zersetzlich sind bzw. inaktiviert werden und daher den Waschmitteln üblicherweise erst nach dem Heißversprühen gesondert zugemischt werden. Zu diesen Stoffen, die keinen nachteiligen Einfluß auf die Enzyme ausüben sollen, zählen Duftstoffe, Desodorantien, Biocide und schaumdämpfende Mittel. Auch Farbstoffe können zugesetzt werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische infrage. Die Enzyme können tierischen und pflanzlichen Ursprungs, z.B. aus Verdauungsfermenten oder Hefen gewonnen sein, wie Pepsin, Pancreatin, Trypsin, Papain, Katalase und Diastase. Vorzugsweise werden aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70° C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Die Enzyme werden von den Herstellern, ggf. unter Zusatz von Verschnittmitteln, wie Natriumsulfat, Natriumchlorid, Alkaliphosphaten oder Alkalipolyphosphaten, auf einen bestimmten Aktivitätsgrad eingestellt. Üblich sind die Angaben in LVE/g (Löhlein-Volhard-Einheiten pro Gramm), IE (Internationale Einheiten) und DE/g (Delfter Einheiten pro Gramm). In der Technik wird die Aktivität vielfach in LVE/g angegeben, da die analytische Bestimmungsmethode, die dieser Kennzahl zugrundeliegt, vergleichsweise einfach durchzuführen ist. In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln soll die Enzymaktivität 100 - 5000, vorzugsweise 200 bis 2500 LVE/g betragen. Nach diesen Werten richtet sich auch die Menge des zu verarbeitenden Enzympräparates.

Die Temperatur der Suspension soll während der Verarbeitung mindestens 25°C und nicht mehr als 70°C betragen. Ist Natriumsulfat zugegen, soll sie mindestens 33°C, bei Anwesenheit von Dinatriumhydrogenphosphat mindestens 35°C betragen. Vorzugsweise liegt die Temperatur im Bereich von 36 bis 50°C.

Das Aufbringen der Suspension auf das aus Pentanatriumtriphosphat und Natriumsulfat bestehende Vorgemisch kann durch Aufgranulieren oder Aufsprühen in üblichen Misch- und Granuliertorrichtungen kontinuierlich oder chargenweise vorgenommen werden. Ggf. kann die Suspension mithilfe von Düsen oder rotierenden Sprühtellern versprüht werden, wobei gleichzeitig das als Grundlage dienende Pulver mittels Misch- oder Transportvorrichtungen in Bewegung gehalten wird. Man kann ferner die Suspension in einen frei fallenden, aus Pentanatriumtriphosphat und Natriumsulfat bestehenden Pulverstrom einsprühen oder - umgekehrt - die Suspension am oberen Ende eines senkrechten Fallschachtes verdüsen und den Pulverstrom in den Sprühkegel einleiten oder einblasen. Während der Verfestigung des Granulats tritt eine kurzzeitige Erwärmung

109845/1811

auf. Es empfiehlt sich, den Granulationsprozeß so zu leiten bzw. das Gemisch mithilfe von Kühlvorrichtungen oder Zuführen von Luft zu kühlen, daß die Temperatur während des Vermischens 85°C nicht übersteigt.

Die während des Granulationsprozesses oder im Anschluß daran anzuwendenden Polyglykolätherderivate leiten sich vorzugsweise von geradkettigen, gesättigten oder einfach ungesättigten Fettalkoholen oder sekundären Alkoholen mit geradkettigen, 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylgruppen ab. Beispiele für geeignete Fettalkohole sind Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol sowie deren Gemische, wie sie aus Fettsäuregemischen natürlichen Ursprungs, beispielsweise Cocos- oder Talgfettsäuren oder Ölsäure enthaltenden Fettsäuregemischen gewonnen werden können.

Das auf die angegebene Weise hergestellte Granulat, das im folgenden als "1. Pulverkomponente" bezeichnet wird, liegt als körniges, gut schüttbares und staubfreies Pulver vor und weist, je nach Schüttgewicht des als Grundlage verwendeten Natriumtriphosphat-Natriumsulfat-Gemisches, ein Litergewicht von 400 bis 1200 g/Liter auf. Die 1. Pulverkomponente kann ohne weitere Zwischenbehandlung, ggf. aber auch nach zwischenzeitlicher Lagerung mit weiteren pulverförmigen, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Granulierung verfestigten Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten zugemischt werden.

Die zusätzlichen Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten können als einheitliches Gemisch vorliegen oder aus mehreren, getrennt hergestellten Pulverbestandteilen bestehen. Mindestens einer dieser Bestandteile besteht aus der in der Erfindungsdefinition unter b) genannten Komponente, die im folgenden als "2. Pulverkomponente" bezeichnet wird. Die 2. Pulverkomponente kann ein Litergewicht von 200 bis 1000 g aufweisen. Das Gewichtsverhältnis zwischen der 1. und der 2. Pulverkomponente beträgt, je nach Anwendungsgebiet, im allgemeinen 1 : 1 bis 1 : 200, bei Wasch- und Einweichmitteln vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 50. 109845/1811

In der 2. Pulverkomponente können übliche anionische Waschrohstoffe vom Sulfonat- oder Sulfattyp enthalten sein. In erster Linie kommen Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, in Betracht, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner α -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen. Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalisalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkali-seifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Die 2. Pulverkomponente kann kondensierte Phosphate, wie Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Trimetaphosphate, Tetrametaphosphate sowie höherkondensierte Phosphate in Form der neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze enthalten. Vorzugsweise wird Natriumtriphosphat und dessen Gemische mit Pyrophosphat verwendet. Weiterhin kommen Silikate in Frage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt.

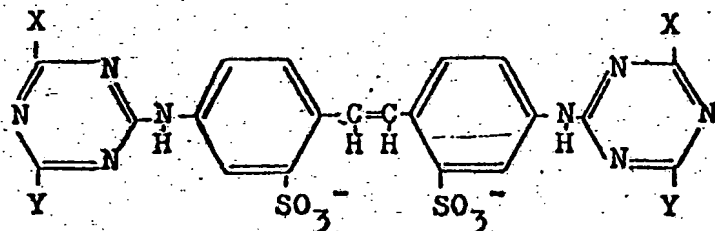
Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, reinigend wirkende, stickstoff- oder phosphorhaltige Komplexierungsmittel ersetzt sein. Hierzu zählen die Alkali- oder Ammoniumsalze der Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure, Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie die höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäure. Geeignete Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 100 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N- β -propionsäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 200 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind. Brauchbare phosphorhaltige Komplexierungsmittel sind die Alkali- und Ammoniumsalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylen-diphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Als Mischungsbestandteile kommen weiterhin Stoffe zur Regelung des pH-Wertes in Betracht, wie Bicarbonate, Carbonate, Borate und Hydroxide des Natriums oder Kaliums, ferner Säuren, wie Milchsäure und Zitronensäure. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 und für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Durch geeignete Kombination verschiedener oberflächenaktiver Waschrohstoffe bzw. Reinigungssalze untereinander können in vielen Fällen Wirkungssteigerungen, beispielsweise eine verbesserte Waschkraft oder ein vermindertes Schaumvermögen, erzielt werden. Derartige Verbesserungen sind beispielsweise möglich durch Kombination von anionischen mit nichtionischen und/oder zwitterionischen Verbindungen untereinander, durch Kombination verschiedener nichtionischer Verbindungen untereinander oder auch durch Mischungen von Waschrohstoffen gleichen Typs, die sich hinsichtlich der Anzahl der Kohlenstoffatome bzw. der Zahl und Stellung von Doppelbindungen oder Kettenverzweigungen im Kohlenwasserstoff unterscheiden. Ebenso können synergistisch wirkende Gemische anorganischer und organischer Aufbausalze verwendet bzw. mit den vorstehend genannten Gemischen kombiniert werden.

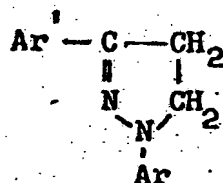
Weitere geeignete Mischungsbestandteile sind Vergrauungsinhibitoren, z.B. Natriumcelluloseglykolat, sowie die wasserlöslichen Alkalisalze von synthetischen Polymeren, die freie Carboxylgruppen enthalten. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen, ferner polymere Acryl-, Methacryl-, Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon- und Aconitsäure sowie die Mischpolymerisate der genannten ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Mischpolymerisate mit Olefinen und Vinyläthern.

Geeignete optische Aufheller sind Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben: NH_2 , NH-CH_3 , $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$, $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{OH)}_2$, Morpholino, Dimethylmorpholino, $\text{NH-C}_6\text{H}_5$, $\text{NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$, OCH_3 , Cl, wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline nachstehender Formel infrage:



In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphtyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Weitere geeignete Weißtöner sind solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylen-bis-benzimidazole, Äthylen-bis-benzoxazole, Thiophen-bis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Auch Gemische von optischen Aufhellern sind verwendbar.

Zur Verbesserung der Hautverträglichkeit und der Schaumbildung können Fettsäurealkylolamide, insbesondere C_{12} - C_{18} -Fettsäuremono- und diäthanolamide eingesetzt werden.

Mittel, die zur Verwendung in Trommelwaschmaschinen bestimmt sind, enthalten stattdessen bekannte schaumdämpfende Mittel, so z.B. gesättigte Fettsäuren oder deren Alkaliseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bzw. Triazinderivate, die durch Umsetzung von 1 Mol Cyanurchlorid mit 2 bis 3 Mol eines aliphatischen, geradkettigen, verzweigten oder cyclischen primären Monoamins oder durch Propoxylierung bzw. Butoxylierung von Melamin erhältlich sind. Während die Fettsäuren bzw. deren Seifen zusammen mit den übrigen Komponenten des 2. Pulverbestandteils vermischt und gemeinsam versprüht werden können, empfiehlt es sich, die Triazinderivate mit den festen Pulverbestandteilen oder einem derselben zu vereinigen, beispielsweise durch Vermischen, Granulieren oder Aufsprühen.

Zu den Verbindungen, die üblicherweise nicht in der 2. Pulverkomponente enthalten sind, da sie bei einer Sprühtrocknung teilweise inaktiviert werden und die den übrigen Waschmittelbestandteilen nachträglich zugemischt werden können, zählen sauerstoffabgebende Bleichmittel, insbesondere Peroxide, wie Alkaliperphosphate, Harnstoffperhydrat und Alkalipersulfate. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten.

Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb 70°C anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel können Bleichaktivatoren, insbesondere Tetraacetylglykoluril, als weiteren Pulverbestandteil enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren, Fettsäuren

oder aufgranulierten Salzen, wie Alkalisilikaten, Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel zeichnen sich durch günstige Pulvereigenschaften aus, d.h. sie sind gut schüttfähig und neigen nicht zum Zusammenbacken, Stäuben und Entmischen. Die Enzymaktivität bleibt über lange Zeit erhalten bzw. geht bei Lagerung unter ungünstigen klimatischen Bedingungen nur sehr langsam zurück. Besonders lagerbeständig sind solche Mittel, bei denen der 1. Pulverbestandteil unter Verwendung einer Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat enthaltenden wässrigen Enzymsuspension hergestellt wurde. Die Mittel eignen sich besonders gut zur Anwendung in vollautomatischen Waschmaschinen, da sie ein sehr gutes Einspülvermögen besitzen, d.h. sich in kürzester Zeit rückstandslos auflösen.

Die aus mehreren Pulverbestandteilen zusammengesetzten Wasch- und Reinigungsmittel können beispielsweise die folgende Zusammensetzung aufweisen, wobei die Angaben in Gewichtsprozent auf Trockensubstanz bezogen sind.

A) Einweich- und Vorwaschmittel

- 2 bis 20 % 1. Pulverkomponente,
70 bis 98 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 1 bis 25 %
mindestens einer Verbindung aus der Klasse der
anionischen und nichtionischen Waschaktivsubstan-
zen, 75 bis 99 % mindestens einer Verbindung aus
der Klasse der Alkalimetallcarbonate, -silikate,
-phosphate, -pyrophosphate und -triphosphate,
0 bis 10 % sonstige Waschmittelbestandteile,
wie Vergrauungsinhibitoren, Stabilisatoren und
Farbstoffe.

B) Schaumgedämpftes Maschinenwaschmittel

- 2 bis 25 % 1. Pulverkomponente,
50 bis 88 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 5 bis 30 %
mindestens einer Verbindung aus der Klasse
der anionischen, nichtionischen und zwitter-
ionischen Waschaktivsubstanzen, 5 bis 50 %
eines kondensierten Alkalimetallphosphats,
0,5 bis 20 % eines Komplexmierungsmittels
aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren
und Polyphosphonsäuren, 0 bis 10 % Alkali-
metallsilikat, 0,2 bis 3 % Vergrauungs-
inhibitoren, 0,5 bis 3 % Schauminhibitoren
und 0,1 bis 10 % nichtreinigende Zusatzstoffe
insbesondere optische Aufheller, Farbstoffe,
Magnesiumsilikat und Neutralsalze,
10 bis 35 % Natriumperborat.

C) Kaltwaschmittel

- 2 bis 20 % 1. Pulverkomponente,
40 bis 75 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 5 bis 30 %
mindestens einer Verbindung aus der Klasse der
anionischen, nichtionischen und zwitterionischen
Waschaktivsubstanzen, 5 bis 50 % eines konden-
sierten Alkalimetallphosphats, 0,5 bis 20 %
eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der
Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,
0 bis 10 % Alkalimetallsilikat, 0,2 bis 3 %
Vergrauungsinhibitoren, 0,5 bis 3 % Schauminihi-
bitoren und 0,1 bis 10 % nichtreinigende Zusatz-
stoffe, insbesondere optische Aufheller, Farb-
stoffe, Magnesiumsilikat und Neutralsalze,
10 bis 35 % Natriumperborat,
5 bis 35 % Perborataktivator, insbesondere Tetraacetyl-
glykoloril.

D) Reinigungsmittel

- 0,5 bis 25 % 1. Pulverkomponente,
75 bis 99,5 % 2. Pulverkomponente, enthaltend 1 bis 25 %
mindestens einer Verbindung aus der Klasse
der anionischen, nichtionischen und zwitter-
ionischen Waschaktivsubstanzen, 75 bis
99 % mindestens einer Verbindung aus der
Klasse der Alkalimetallcarbonate, -silikate,
-phosphate, -pyrophosphate, -triphosphate
und -borate, 0 bis 10 % eines Komplexe-
rungsmittels aus der Klasse der Aminopoly-
carbonsäuren und Polyphosphonsäuren und 0 bis
5 % nichtreinigende Zusätze, insbesondere
Farbstoffe, Hautschutzstoffe und Neutral-
salze.

Die Erfindung ist nicht auf die vorgenannten Rezepturen
beschränkt. Allgemein weist die 2. Pulverkomponente
die folgende Zusammensetzung auf:

- 1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse
der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Wasch-
aktivsubstanzen,
10 bis 70 Gew.-% mindestens eines nichtoberflächenaktiven
Aufbausalzes aus der Klasse der Alkalimetallpolymer-
phosphate, -carbonate und -silikate sowie der Alkalimetall-
salze von Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,
0,1 bis 25 Gew.-% sonstige Waschlfsstoffe aus der Klasse
der optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhi-
bitoren, Stabilisatoren, Farb- und Duftstoffe.

B e i s p i e l eBeispiel 1

In einem Mischer, der mit schnell rotierenden Rührschaufeln ausgerüstet war, wurden 62,5 kg wasserfreies Natriumsulfat und 307,5 kg eines wasserfreien grobkörnigen Pentanatriumtriphosphats mit einem Verhältnis von Modifikation I : II wie 47 : 53 und einem Schüttgewicht von 530 g/Liter während eines 30 sec. dauernden Mischvorganges innig vermischt. Zu diesem Vorgemisch wurde im Verlauf von 2 Minuten eine auf 40°C erwärmte Suspension zugemischt, die in 41 l Wasser 19 kg Dinatriumhydrogenphosphat, 30 kg eines Enzyms (Alkalase[®] der NOVO-INDUSTRI, Kopenhagen, mit einer Aktivität von 108 000 LVE/g) und 2 kg eines durch Umsetzung von technischem Öleylalkohol mit 10 Mol Äthylenoxid erhaltenen Polyglykolätherderivates enthielt. Die Temperatur stieg im Verlauf des Mischvorganges auf 60°C an. Unmittelbar nach Zugabe der Suspension wurden noch weitere 38 kg des vorgenannten Polyglykolätherderivates im Verlauf von 30 sec. zugemischt. Nach dem Erkalten erwies sich das Produkt als gut rieselfähig, völlig staubfrei und enthielt keine klumpigen Bestandteile. Das Litergewicht betrug 600 g.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde unter Verwendung eines pulverförmigen Vorgemisches, enthaltend 70 kg wasserfreies Natriumsulfat und 290 kg des in Beispiel 1 verwendeten Pentanatriumtriphosphats wiederholt. Die bei einer Temperatur von 38°C zur Anwendung kommende Suspension enthielt 20 kg Natriumsulfat, 30 kg Enzympräparat, 3 kg eines mit 9 Mol Äthylenoxid umgesetzten Nonylphenols und 40 kg Wasser. Nach der Zugabe der Suspension, die während 25 sec. vorgenommen wurde und in deren Verlauf

die Temperatur auf 65°C anstieg, wurden dem Granulat weitere 47 kg des Nonylphenolpolyglykoläthers zugemischt. Der Mischungsvorgang nahm insgesamt 2 Minuten in Anspruch. Das erhaltene Granulat wies ein Schüttgewicht von 620 kg/Liter auf und erwies sich als gut schüttfähig, staubfrei und nicht klumpend.

Beispiel 3

280 kg des vorstehend beschriebenen Pentanatriumtriphosphats und 100 kg wasserfreies Natriumsulfat wurden in der gleichen Mischvorrichtung 30 sec. vorgemischt und anschließend eine Suspension von 30 kg Enzympräparat in 40 kg Wasser innerhalb von 30 sec. zugefügt. Anschließend wurden 50 kg des in Beispiel 1 verwendeten Fettalkoholpolyglykoläthers zugemischt. Während des Mischungsvorganges, der insgesamt 2 Minuten in Anspruch nahm, stieg die Temperatur auf 70°C. Nach dem Abkühlen wurde ein staubfreies, gut schüttfähiges Granulat mit einem Litergewicht von 600 g erhalten.

Die gemäß Beispielen erhaltenen Granulate wurden mit der durch Sprühtrocknung erhaltenen 2. Pulverkomponente im Gewichtsverhältnis 2 : 98 bis 10 : 90 vermischt. Beispiele für die Zusammensetzung der 2. Pulverkomponente sind in der Tabelle I zusammengestellt. Den Mitteln kann außerdem noch 10 bis 35 % Natriumperborat-tetrahydrat oder die äquivalente Menge wasserfreies Natriumperborat zugemischt werden.

Tabelle I

Bestandteile	Beispiele für die 2. Pulverkomponente (Angaben in Gew.-%)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Na-n-Dodecylbenzolsulfonat	10	5	12	-	8	-	6	-
C ₁₂ -C ₁₈ -n-Oleinsulfonat (Na-Salz)	-	-	-	15	8	-	6	7
C ₁₂ -C ₁₈ -Alkansulfonat (Na-Salz)	-	5	-	-	5	-	-	10
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäurepolyglycoläther (10 AO)	-	5	5	-	4	12	3	-
Nonylphenolpolyglycoläther (9 AO)	5	-	-	10	-	12	-	5
Na-Seife C ₁₂ -C ₁₈	10	10	5	-	-	-	4	6
Na-Seife C ₂₀ -C ₂₂	4	-	5	-	-	-	4	4
Pentatriumtriphosphat	40	45	25	30	20	25	50	30
Tetranatriumpyrophosphat	8	10	5	8	3	5	8	6
Natriumsilikat	3	5	4	5	6	-	4	5
Na-Celluloseglycolat	1,5	2	1,5	2	1,5	2	2	1,5
Na-Aminotriazetat	-	1	20	10	25	-	-	5
Na-Äthylendiäminotetraacetat	0,5	-	-	10	-	25	1	5
Schaumdämpfungsmittel	-	0,5	-	0,5	0,5	-	-	0,4
optische Aufheller	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,5
Magnesiumsilikat	2	2	3	2	3	2,5	2,7	2,6
Natriumsulfat, Natriumchlorid	10	3	7,5	1	8,5	10	2,5	5
Wasser	5,5	6	6,5	6	7	6	6,5	7

Beispiel 4

Zur Prüfung der Lagerbeständigkeit wurden jeweils 10 Gewichtsteile der gemäß Beispiel 2 und 3 erhaltenen Granulate mit 90 Gewichtsteilen einer durch Sprühtrocknung hergestellten

2. Pulverkomponente gemäß Spalte A in Tabelle I und 20 Gewichtsteile eines körnigen Natriumperborat-tetrahydrats vermischt. Die Pulvergemische wurden in Papptrommeln abgefüllt und bei 25°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Nach 10 Wochen war noch keine Abnahme der Enzymaktivität festzustellen. Bei der Lagerung im Klimaschrank bei 30°C und 80 % relativer Luftfeuchtigkeit sowie 40°C und 90%iger Luftfeuchtigkeit wurde ebenfalls eine relativ gute Beständigkeit des Enzyms gegenüber nach bekannten Verfahren hergestellten Gemischen beobachtet (vergl. Tabelle II).

Im Falle der Vergleichsversuche wurde nach einer Vorschrift gemäß belgischem Patent 697 481 das Enzym mithilfe einer nichtionischen Waschaktivsubstanz (Nonylphenol mit 10 Glykoläthergruppen) auf die 2. Pulverkomponente aufgeklebt und anschließend das Natriumperborat zugemischt. Wurde dieses Gemisch 7 Wochen bei 25°C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, so trat ein Rückgang der Enzymaktivität auf 80 % der Anfangsaktivität ein. Die übrigen Ergebnisse der Lagerversuche sind der Tabelle II zu entnehmen.

Tabelle II

Lagerzeit in Tagen	Enzymaktivität in % der Anfangsaktivität			
	30°C Beispiel	80 % rel. Feucht. Vergleich	40°C Beispiel	90 % rel. Feucht. Vergleich
2	100	100	100	85
4	100	100	100	70
7	100	100	100	50
14	100	80	80	30
30	100	70	15	0
50	85	55		
70	50	15		

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Körnige, aus mindestens zwei getrennt hergestellten Pulverbestandteilen zusammengesetzte Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß

a) 1 bis 20 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einem Granulat folgender Zusammensetzung bestehen:

40 bis 60 Gewichtsteile Pentanatriumtriphosphat,
10 bis 40 Gewichtsteile Natriumsulfat,
0 bis 12 Gewichtsteile Dinatriumhydrogenphosphat,
1 bis 10 Gewichtsteile eines Enzympräparates,
4 bis 12 Gewichtsteile Wasser, das im wesentlichen als Kristallwasser vorliegt,
3 bis 8 Gewichtsteile eines Anlagerungsproduktes von 6 bis 12 Mol Äthylenoxid an 1 Mol eines 14 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkohols oder Alkylphenols,

b) 50 bis 99 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus enzymfreien Waschmittelbestandteilen bestehen, die mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen und mindestens eine Verbindung aus der Klasse der anorganischen und organischen nichtoberflächenaktiven Reinigungssalze sowie ggf. übliche Waschhilfsstoffe enthalten und

c) 0 bis 35 Gewichtsprozent der Pulverpartikel aus einer Perverbindung bestehen.

2. Mittel nach Anspruch 1, worin die unter a) genannte Komponente 3 bis 12 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1, worin die unter b) genannte Komponente

1 bis 30 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,

10 bis 70 Gew.-% mindestens eines nichtoberflächenaktiven Aufbausalzes aus der Klasse der Alkalimetallpolymerphosphate, -carbonate und -silikate sowie der Alkalimetallsalze von Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren,

0,1 bis 25 Gew.-% sonstige Waschlfsstoffe aus der Klasse der optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Stabilisatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

4. Mittel nach Anspruch 3, worin die Waschaktivsubstanzen bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 70 % aus solchen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen.

5. Mittel nach Anspruch 3, worin das Aufbausalz bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriphosphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexmierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate und Alkalimetallcarbonate besteht.

6. Verfahren zur Herstellung der Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Gemisch aus 70 bis 90 Gewichtsteilen Pentanatriumtriphosphat und 10 bis 30 Gewichtsteilen Natriumsulfat, die zu über 90 % in Form der wasserfreien Salze vorliegen, eine Suspension von 1 bis 10 Gewichtsteilen eines Enzympräparates in 4 bis 12 Gewichts-

teilen Wasser und anschließend daran 3 bis 8 Gewichtsteile eines Polyglykolätherderivates von Alkoholen oder Alkylphenolen, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 12 Äthylenglykolätherreste enthalten, aufgranuliert und dieses Granulat mit den übrigen Pulverbestandteilen vermischt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man von einem Pentanatriumtriphosphat ausgeht, das zu 30 bis 60 % aus der Modifikation I und zu 40 bis 70 % aus der Modifikation II besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aus Pentanatriumtriphosphat und Natriumsulfat bestehende Gemisch ein Schüttgewicht von 400 bis 1000 g/l aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf das aus Pentanatriumtriphosphat und Natriumsulfat bestehende Gemisch zunächst eine Suspension der Zusammensetzung 1 bis 10 Gewichtsteile eines Enzympräparates, 3 bis 10 Gewichtsteile Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, 4 bis 12 Gewichtsteile Wasser einschließlich Kristallwasser, 0,1 bis 2 Gewichtsteile eines Polyglykolätherderivates von Alkoholen und Alkylphenolen, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest und 6 bis 12 Äthylenglykolätherreste enthalten, aufgranuliert und im Anschluß daran die restliche Menge des Polyglykolätherderivates zumischt.

Henkel & Cie. GmbH
ppa. i.A.


(Dr. Magel)


(Dr. Walther)